Über
einige aromatische Amidoalkohole
und Derivate.

Von

Heinrich Kippenberg.

Über

einige aromatische Amidoalkohole

und Derivate.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

von der philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

genehmigt und nebst den beigefügten Thesen
öffentlich zu verteidigen

am 13. März 1897

von

Heinrich Kippenberg
aus Bremen.

Opponenten:

1. Herr Dd. med. Kurt Becker.
2. Herr Dr. phil. Georg Giebe.
3. Herr Dr. med. Friedrich Kippenberg.

Meiner lieben Mutter.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535723_0233

Einleitung.

Von den einfachsten aromatischen Amidoalkoholen, den drei Amidobenzylalkoholen und denjenigen ihrer Homologen, die sich von ihnen durch Eintritt eines einwertigen Kohlenwasserstoffrests in die Seitenkette ableiten, sind bisher bekannt:

1. Der *o*-Amidobenzylalkohol (1882)[1] $C_6H_4\begin{cases}CH_2OH & (1)\\ NH_2 & (2)\end{cases}$
2. Das *o*-Amidobenzhydrol (1896)[2] $C_6H_4\begin{cases}CH.OH.C_6H_5 & (1)\\ NH_2 & (2)\end{cases}$
3. Der *p*-Amidobenzylalkohol (1895)[3]
4. Das *p*-Amidophenylmethylcarbinol (1894)[4]

$$C_6H_4\begin{cases}CH.OH.CH_3 & (1)\\ NH_2 & (4)\end{cases}$$

5. Der *m*-Amidobenzylalkohol (1896)[5].

Die drei Amidobenzylalkohole sind aus den Nitroalkoholen durch Reduktion mit Zink und Salzsäure resp. Wasser, die Alkohole 2. und 4. aus den entsprechenden Amidoketonen durch Reduktion mit Natriumamalgam in verdünnter alkoholischer Lösung dargestellt worden.

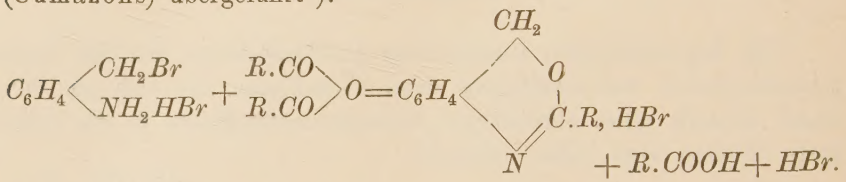
Über 4. und 5. liegen genauere Angaben nicht vor; von den übrigen Amidoalkoholen weiss man, dass sie gegen Säuren, besonders in der Wärme, sehr empfindlich sind und eine grosse Reaktionsfähigkeit zeigen. Vor allem sind an den beiden Orthoverbindungen von verschiedenen Forschern mannigfache Kondensationen beobachtet worden, wobei sich überdies herausstellte, dass die beiden Körper trotz analoger Konstitution oft ein sehr verschiedenes Verhalten denselben Reagentien gegenüber an den Tag legen.

---

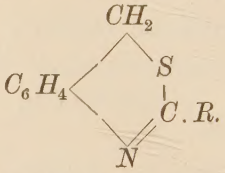
[1]) Friedländer und Henriques, Ber. **15**, 2109.
[2]) Gabriel und Stelzner, Ber. **29**, 1304.
[3]) O. und G. Fischer, Ber. **28**, 880.
[4]) Rousset, Bull. de la société chim. de Paris (3) **11**, 321.
[5]) Lutter, Dissertation über das *m*-Nitrobenzylchlorid. Berlin 1896.

Die wichtigsten Umsetzungen des *o*-Amidobenzylalkohols, der unter den genannten Verbindungen am längsten bekannt und am eingehendsten untersucht worden ist, sind die folgenden:

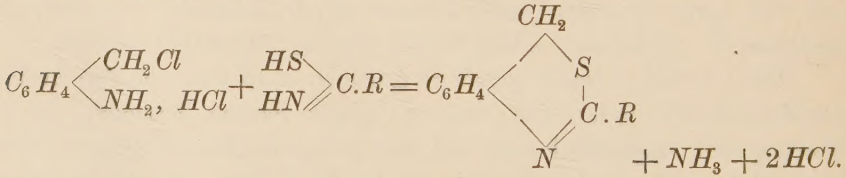
1. Durch Einwirkung konzentrirter Chlor- oder Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr bei 100° entsteht *o*-Amidobenzylchloridchlorhydrat resp. -Bromidbromhydrat; letzteres wird durch Säureanhydride in Bromhydrate der Homologen des Phenpentoxazols (Cumazons) übergeführt[1]):



2. Erhitzt man das Reaktionsprodukt von Amidobenzylbromidbromhydrat und Säureanhydrid mit Schwefelphosphor und übersättigt mit Kalilauge, so bilden sich Phenpenthiazol- (Cumothiazon-) Derivate[2]):



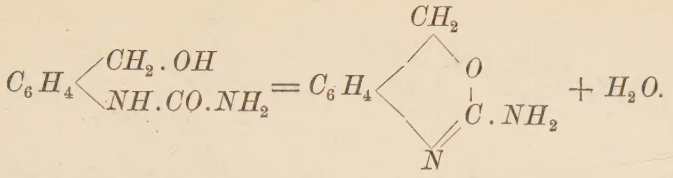
Körper derselben Konstitution bilden sich auch aus Di-acidyl-Verbindungen[3]) des Amidobenzylalkohols durch Schwefelphosphor[4]), sowie aus Amidobenzylchloridchlorhydrat und Thiamiden[5]):



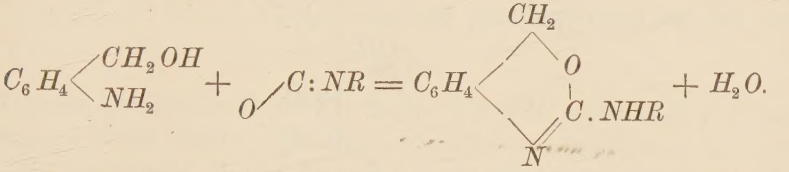
3. Kaliumcyanat führt salzsauren Amidobenzylalkohol in Oxytolylharnstoff über, der sich unter dem Einfluss von Salzsäure zu *o*-Benzylen-ψ-Harnstoff (Imidocumazon) umsetzt[6]):

---

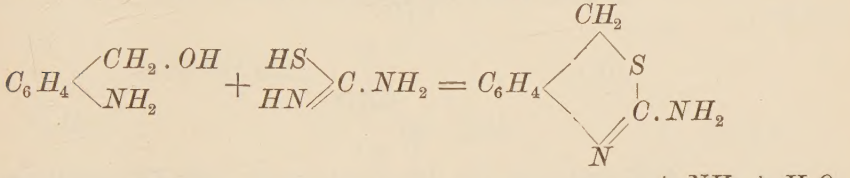
[1]) Gabriel und Posner, Ber. **27**, 3513—3516. 3522.
[2]) Ibid. 3518 f.
[3]) Söderbaum und Widmann, Ber. **22**, 1667.
[4]) Gabriel und Posner, Ber. **27**, 3519.
[5]) Ibid. 3519. 3524.
[6]) Söderbaum und Widmann, Ber. **22**, 1665 ff.



Alkylderivate dieses Imidocumazons entstehen durch Behandeln des Amidoalkohols mit Alkylisocyanat[1]):

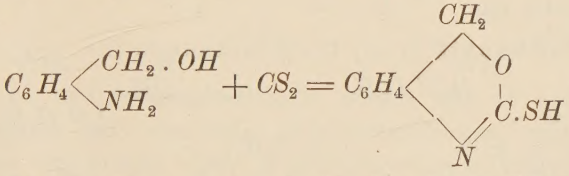


4. Zusammenschmelzen mit Thioharnstoff führt zu *o*-Benzylen-*ψ*-Thioharnstoff (Imidocumothiazon)[2]):



Alkylirte Imidocumothiazone bilden sich durch Einwirkung von Senfölen (Isothiocyanaten)[3]). Sie gehen durch Erhitzen mit HgO in Imidocumazone über[4]).

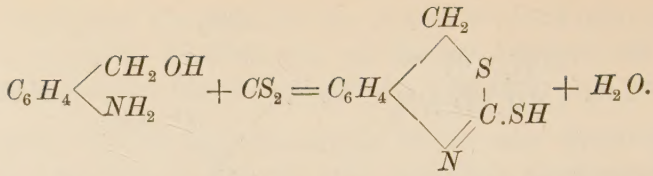
5. Kocht man den Amidoalkohol mit Schwefelkohlenstoff in alkoholischer Lösung, so erhält man Thiocumazon[5]):



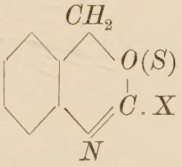
6. Kocht man dagegen den Amidoalkohol mit CS_2 in alkoholischem Kali, so verläuft die Reaktion, unter Bildung von Thiocumothiazon, wie folgt[6]):

---

[1]) Söderbaum und Widmann, Ber. **22**, 1665 ff.
[2]) Gabriel und Posner, Ber. **28**, 1029 ff.
[3]) Söderbaum und Widmann, Ber. **22**, 1665 ff.
[4]) Ibid.
[5]) Paal und Laudenheimer, Ber. **25**, 2978.
[6]) Paal und Comerell, Ber. **27**, 2428.

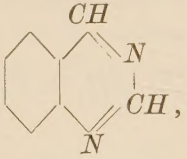


Wie man sieht, sind alle diese Umsetzungsprodukte auf den Typus des Phenpentoxazols resp. Phenpenthiazols (Cum-[othi]-azons), also auf das heterocyklische Gebilde



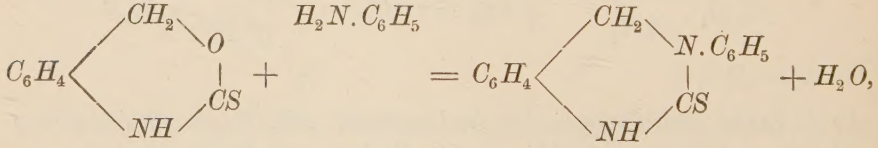
zurückzuführen. —

Derivate des von diesem Komplexe vollständig verschiedenen Chinazolins



die mit den Abkömmlingen des Phenpentoxazols und Phenpenthiazols häufig isomer sind, sind aus dem *o*-Nitrobenzylchlorid, der Muttersubstanz des Amidobenzylalkohols, vielfach dargestellt worden [1]); aus dem Amidoalkohol sind sie aber nie direkt [2]), sondern erst über die Phenpentoxazol- resp. Phenpenthiazolderivate gewonnen worden. So erhielten Paal und Comerell [3]) aus Thiocumazon, welches wie oben angegeben entsteht, und Anilin das

3-Phenyltetrahydrothiochinazolin:



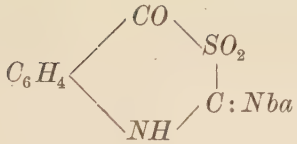
ferner gewannen Gabriel und Posner [4]) durch Spaltung des von ihnen aus dem oben erwähnten *o*-Benzylen-ψ-Thioharnstoff mit Baryumpermanganat dargestellten Oxydationsproduktes

---

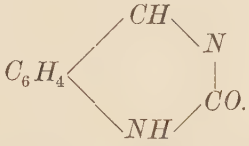
[1]) Gabriel, Ber. **23**, 2808; Paal, Ber. **23**, 2635 etc.

[2]) Den Irrtum von Söderbaum und Widmann, welche in den vorher beschriebenen Körpern Chinazolinderivate sahen, haben Paal und Vanvolxem, Ber. **27**, 2413 ff., sowie Gabriel und Posner, Ber. **28**, 1029 ff. nachgewiesen.

[3]) Ber. **27**, 2428 ff. [4]) Ber. **28**, 1029 ff.

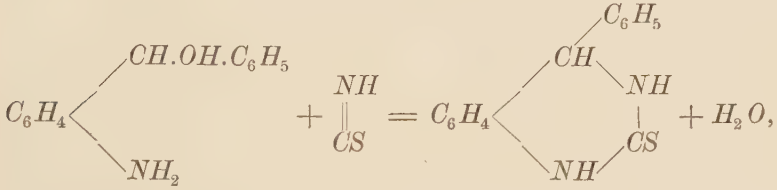


mittels Salzsäure das Chinazolon:



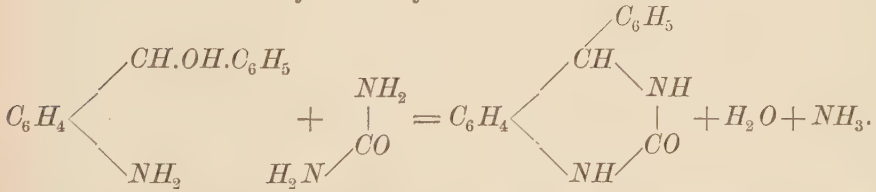
Das *o*-Amidobenzhydrol dagegen liefert nach Gabriel und Stelzner[1]) keine Cum[othi]azonderivate, sondern regelmässig Abkömmlinge des Chinazolins. Durch Rhodanwasserstoff erhielten die genannten Autoren

4-Phenyltetrahydrothiochinazolin:



durch Carbamid

4-Phenyltetrahydroketochinazolin:



Die *p*- und *m*-Amidoalkohole weisen, wie zu erwarten ist, nicht die Fähigkeit auf, eine den Orthoverbindungen entsprechende Ringschliessung zu bilden. Der *p*-Amidobenzylalkohol zeigt dagegen grosse Neigung, sich unter dem Einfluss von Säuren zu amorphen, bisher nicht weiter untersuchten Produkten zu kondensieren, verbindet sich mit Aldehyden, lässt sich diazotieren und in Azofarbstoffe überführen und geht durch Schwefelwasserstoff in das Sulfid

$$NH_2.C_6H_4.CH_2.S.H_2C.C_6H_4.NH_2$$

über[2]). Dieses Sulfid hatten die Entdecker, O. und G. Fischer, bereits früher aus dem Nitroalkohol durch Reduktion mit Zinnchlorür und

[1]) Ber. **29**, 1300 ff.

[2]) O. und G. Fischer, Ber. **28**, 879 ff..

Ausfällen des Zinns durch Schwefelwasserstoff erhalten, glaubten jedoch damals den Alkohol selbst in Händen zu haben[1]). Der Irrtum wurde gleichzeitig von ihnen[2]) und von Dimroth und Thiele[3]) berichtigt. — Als Derivate des *m*-Amidobenzylalkohols sind bisher nur eine Äthyl- und eine Diacetylverbindung erhalten worden.

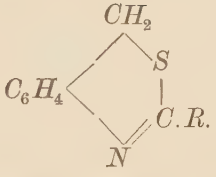
Ich habe auf Veranlassung des Herrn Professor Gabriel versucht, einerseits die Allgemeingültigkeit der von Gabriel und Posner für Phenpenthiazole angegebenen Darstellungsweisen darzuthun, andererseits zu einigen neuen Amidoalkoholen zu gelangen und ihr Verhalten mit dem der bisher bekannten zu vergleichen.

Es gelang mir in der That, einige neue Phenpenthiazole, ferner das *o*-Amidophenylparatolylcarbinol und das *p*-Amidobenzhydrol, sowie einige Derivate der letzteren zu gewinnen. An Stelle des *o*-Amidophenylmethylcarbinols, dessen Reaktionen, da er zwischen dem *o*-Amidobenzylalkohol und dem *o*-Amidobenzhydrol steht, von besonderem Interesse gewesen wären, wurde dagegen das entsprechende Pinakon erhalten. Ich teile die Einzelheiten meiner Versuche im Nachstehenden mit.

---

[1]) Ber. 24, 724.
[2]) Ber. 28, 879.
[3]) Ber. 28, 914 ff.

Experimenteller Teil.

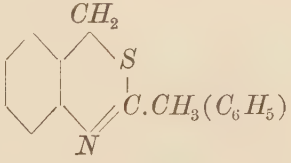
I. Phenpenthiazole, 

Körper dieser Klasse lassen sich nach Gabriel und Posner[1]) auf folgenden Wegen darstellen:

Erstens durch Einwirkung eines Säurechlorids oder Säureanhydrids auf *o*-Amidobenzylalkohol oder *o*-Amidobenzylchloridchlorhydrat resp. -Bromidbromhydrat und darauffolgende Behandlung des Reaktionsprodukts mit Phosphorpentasulfid;

Zweitens durch Zusammenschmelzen von *o*-Amidobenzylchloridchlorhydrat resp. -Bromidbromhydrat mit Thiamiden.

Auf beiden Wegen haben die genannten Forscher das μ-Methylphenpenthiazol und das μ-Phenylphenpenthiazol



erhalten.

Es wurde versucht, in derselben Weise zu anderen Phenpenthiazolen zu gelangen, wobei sich ergab, dass die erste der angegebenen Darstellungsmethoden für die Gewinnung aliphatisch substituierter, die zweite für die Bereitung aromatisch substituierter

---

[1]) Ber. **27**, 3518 f. und 3523 f.

Phenpenthiazole den Vorzug verdient. Der bei den folgenden Versuchen angewandte Amidoalkohol sowie sein Chloridchlorhydrat und Bromidbromhydrat wurden nach den Angaben von Gabriel und Posner[1]) dargestellt.

1. μ-Paratolylphenpenthiazol.

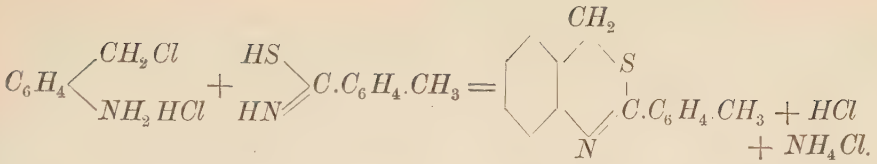
Äquimolekulare Mengen von fein gepulvertem *o*-Amidobenzylchloridchlorhydrat und *p*-Toluylsäurethiamid, das nach der Vorschrift von Gabriel und Heymann[2]) bereitet war, wurden innig gemischt und unter häufigem Umrühren im Schwefelsäurebade allmählich auf 180° erhitzt. Das Gemisch schmolz dabei zusammen und färbte sich unter Gasentwicklung braun. Es wurde so lange auf der angegebenen Temperatur erhalten, bis die Blasenentwicklung nahezu aufgehört hatte (etwa 20 Min.). Dann wurde die nunmehr feste homogene Masse mehrmals mit Kalilauge ausgekocht, die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und nach dem Zerreiben der festen Teile mehrmals mit Äther extrahiert. Nach dem Verjagen des Äthers hinterblieb ein gelber, fester Körper (4 g aus 4·5 g Thiamid), der sich als unlöslich in Wasser und ziemlich leicht löslich in Alkohol erwies und demgemäss aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurde. Die Substanz setzte sich in mikroskopischen Nädelchen von hellgelber Farbe ab und schmolz bei 109—110°. Der Analyse unterworfen lieferte sie folgende Zahlen:

I. 0·1620 g gaben 0·4494 g CO_2 und 0·0822 g H_2O.
II. 0·3710 g gaben 20·0 ccm feuchten N bei 17·5° und 737 mm.
III. 0·2267 g gaben 0·2240 g $BaSO_4$.

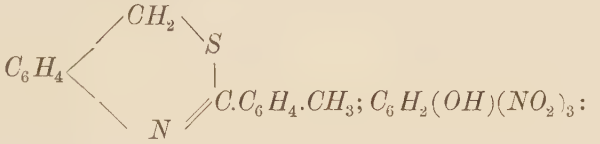
Berechnet für $C_{15}H_{13}NS$:	Gefunden: I.	II.	III.
C = 75·31 %	C = 75·66 %		
H = 5·44 „	H = 5·64 „		
N = 5·86 „	N =	6·04 %	
S = 13·39 „	S =		13·57 %
100·00 %			

Der Körper ist somit das erwartete μ-Paratolylphenpenthiazol und hat sich nach folgender Gleichung gebildet:

[1]) Ber. **27**, 2512 ff.
[2]) Ber. **24**, 787.



Das Thiazol löst sich leicht in allen organischen Lösungsmitteln, schwer in Ligroïn, aus dem es auch umkrystallisiert werden kann. Es löst sich ferner leicht in Salzsäure, wird aber als schwache Base durch Zusatz von viel Wasser aus der Lösung wieder ausgefällt. Mit Wasserdampf ist es wie alle Phenpenthiazole mit aromatischen μ-Substituenten nicht oder so gut wie nicht flüchtig. Mit Kaliumbichromat oder Platinchlorid in salzsaurer Lösung behandelt, liefert es amorphe Zersetzungsprodukte. Mischt man die heisse alkoholische Lösung der Base mit heisser alkoholischer Pikrinsäure, so scheidet sich beim Erkalten das Pikrat in prächtigen orangefarbenen Nadeln aus, die bei 156—157° schmelzen. Eine Stickstoffbestimmung bestätigte die Formel



0·1325 g ergaben 14·6 ccm N bei 27° und 760 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{16}N_4SO_7$:	Gefunden:
$N = 11{\cdot}97\,\%$	$N = 12{\cdot}16\,\%$.

2. μ-Orthotolylphenpenthiazol.

In der gleichen Weise wie beim vorigen Versuch wurden 7.5 g Amidobenzylbromidbromhydrat und 4.2 g Orthotoluylsäurethiamid[1]) im Schwefelsäurebade zusammengeschmolzen und $^1/_2$ Stunde auf 140° erhitzt. Die braune starre Masse wurde mit Natronlauge gekocht, Dampf durchgeleitet bis zum Verschwinden des Nitrilgeruchs und die Flüssigkeit mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdunsten des Äthers blieb ein gelbes Öl zurück, aus dem sich nach Verlauf mehrerer Wochen nadelförmige Krystalle abschieden, die nach weiteren $1\,^1/_2$ Monaten als radialfaserige Komplexe die ganze Masse durchsetzten. Die Krystalle wurden durch Aufstreichen auf Thon und achttägiges Stehenlassen in der Kälte vom anhaftenden Öl befreit und liessen sich nunmehr aus viel ver-

[1]) Dargestellt aus dem Nitril und alkoholischem Schwefelammon nach Gabriel und Heymann, Ber. 24, 786.

dünntem Alkohol umkrystallisieren, aus dem sich das Thiazol beim Erkalten zunächst als fein verteiltes Öl ausschied, das durch Anregung mit etwas fester Substanz unter Eiskühlung schnell zu glänzenden, schwach gelb gefärbten, rautenförmigen Blättchen erstarrte. Diese Krystalle zeigten bei langsamem Erhitzen, nach vorhergehendem Erweichen bei 53°, den Schmelzpunkt 54.5—56° und waren nach der Analyse das erwartete *μ*-Orthotolylphenpenthiazol:

I. 0·1405 g gaben 0·3888 g CO_2 und 0·074 g H_2O.
II. 0·1607 g gaben 8·9 ccm N bei 28° und 760 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{13}NS$:	Gefunden: I.	II.
C = 75·31 %	C = 75·47 %	
H = 5·44 „	H = 5·85 „	
N = 5·86 „	N =	6·08 %

Der Schwefelgehalt der Substanz wurde qualitativ nachgewiesen. — Das Thiazol besitzt einen, der vorher beschriebenen Paraverbindung ähnlichen, schwachen blumenartigen Geruch. Die Ausbeute an reinem Produkt betrug nur 1·5 g.

3. *μ*-Paramethoxyphenylphenpenthiazol.

Dieses Thiazol sollte sich nach dem von Gabriel und Posner bei der Phenylverbindung[1]) eingeschlagenen Verfahren in der Weise gewinnen lassen, dass man durch Einwirkung von Anisylchlorid auf Amidobenzylchloridchlorhydrat zunächst

o-Anisylamidobenzylchlorid $C_6H_4\begin{cases}CH_2Cl\\NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OCH_3\end{cases}$

darstellte, aus dem sich mittelst Phosphorpentasulfid der gewünschte Körper bilden müsste. Dieser Versuch führte jedoch nicht zum Ziel, voraussichtlich, weil er mit unreinem Anisylchlorid ausgeführt worden war. Da aber völlig reines Anisylchlorid in einiger Menge sehr schwer zugänglich ist[2]), wurde die Darstellung der gesuchten Substanz auf anderem Wege unternommen und zwar mit Erfolg:

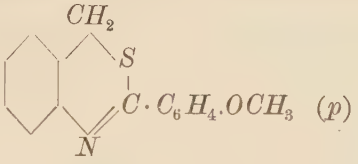
Man liess Amidobenzylchloridchlorhydrat und Anissäurethiamid[3]) aufeinander ½ Stunde bei 160° wirken; die Aufarbeitung vollzog sich in gleicher Weise, wie es bei den Tolylverbindungen beschrieben ist.

---

[1]) Ber. 27, 3523.
[2]) Cahours, Ann. 70, 47.
[3]) Dargestellt nach Rehländer, Ber. 27, 2159.

Als das Reaktionsprodukt aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurde, ergab sich aus 5 g Thiamid 4 g bei 124.5° schmelzendes, nach Aussehen und Löslichkeitsverhältnissen der Paratolylverbindung sehr ähnliches

μ-Paramethoxyphenylphenpenthiazol



Analysen:

I. 0·1500 g gaben 0·3870 g CO_2 und 0·0752 g H_2O.
II. 0·1818 g gaben 8·9 ccm N bei 17° und 758 mm.
III. 0·1988 g gaben 0·1770 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{15}H_{13}ONS$:		Gefunden: I.	II.	III.
C = 70·59 %	C =	70·36 %		
H = 5·10 „	H =	5·57 „		
N = 5·49 „	N =		5·64 %	
S = 12·55 „	S =			12·23 %

Die Base löst sich sehr leicht in verdünnter Salzsäure, weniger in konzentrierter, giebt kein Platin- oder Goldsalz, aber ein krystallisiertes Pikrat. Das Chlorhydrat bräunt sich beim Erhitzen sehr bald und schmilzt unter plötzlicher Gasentwickelung bei 212°.

4. μ-Äthylphenpenthiazol.

Zur Bereitung dieser Base liess man nach Massgabe der von Gabriel und Posner bei der Darstellung der entsprechenden Methylverbindung[1]) befolgten Vorschrift Thiopropionamid auf *o*-Amidobenzylbromidbromhydrat einwirken. Da ersteres nach Hubachers Verfahren[2]) nicht rein erhalten werden konnte, wurde ein ziemlicher Überschuss von Thiamid angewandt. Nachdem das Gemisch beider Substanzen sich unter Braunfärbung freiwillig stark erwärmt hatte, erhitzte man es eine Viertelstunde auf dem Wasserbade, setzte überschüssige Kalilauge hinzu und destillierte dann die Base aus der Flüssigkeit mit Dampf ab, aus der sie als stark merkaptanartig riechendes, rötlichgelbes Öl überging. Zur Reinigung wurde sie in das bromwasserstoffsaure Salz übergeführt

[1]) Ber. **27**, 3519.
[2]) Annalen **259**, 229.

und dieses zweimal aus Amylalkohol umkrystallisiert. Das Bromhydrat liess sich in wässriger Lösung mittelst Pikrinsäure in das Pikrat verwandeln. Letzteres wurde nach dem Umkrystallisieren aus 96% Alkohol, aus dem es in feinen Nädelchen vom Smp. 133—134° anschoss, der Analyse unterworfen.

I. 0·2298 g gaben 0·4029 g CO_2 und 0·0794 g H_2O.
II. 0·2254 g gaben 0·3952 g CO_2 und 0·0794 g H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{14}N_4SO_7$:	Gefunden: I.	II.
C = 47·29%	C = 47·82%	47·82%
H = 3·45 „	H = 3·84 „	3·91 „

Da die unzulängliche Reinheit des schwer zugänglichen Thiopropionamids offenbar die Ursache war, dass nur geringe Mengen eines nicht einmal einheitlichen Präparats erhalten werden konnten, so wurde die Gangbarkeit des oben erwähnten zweiten von Gabriel und Posner zur Darstellung von Phenpenthiazolen eingeschlagenen Weges[1]) für die μ-Äthylverbindung versucht, der dann auch ein besseres Resultat ergab.

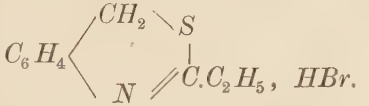
Man mischte 8 g Amidobenzylalkohol in einem Fraktionierkolben mit 20 g Propionsäureanhydrid. Unter starker Erwärmung und Auflösung des Alkohols ging die Reaktion freiwillig von statten. Es wurde dann noch 10 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt, das überschüssige Anhydrid durch Destillation unter vermindertem Druck aus der braunen Flüssigkeit entfernt und 6 g Phosphorpentasulfid zugegeben. Dann wurde das Gemenge unter möglichst inniger Durchmischung auf dem Wasserbade und zuletzt vorsichtig über der freien Flamme erwärmt, bis die Masse nicht mehr aufschäumte und eine zähe Konsistenz angenommen hatte.

Man liess jetzt etwas abkühlen, setzte Alkalilauge im Überschuss zu und destillierte mit einem Dampfstrom aus dem Kolben ab. Es ging 6½ g eines gelben Öls über, das der wässrigen Flüssigkeit mit Äther entzogen und nach dem Trocknen mit festem Kali vom Äther wieder befreit wurde. Dieses Öl schied erst nach längerem Stehen spärliche Krystalle ab, mischte sich leicht mit allen organischen Lösungsmitteln und konnte aus der warmen Lösung in stark verdünntem Alkohol selbst durch starkes Abkühlen und Anregung mit fester Substanz nicht in krystallinischer Form ausgeschieden werden. Es siedete unter anscheinend geringer Zersetzung bei 270—272° (758 mm). In wenig Brom-

[1]) Ber. 27, 3518.

wasserstoff gelöst und durch Erhitzen von überschüssiger Säure befreit bildete es ein etwas schmieriges Bromhydrat. Ein weit reineres Bromhydrat wurde aus dem bei gewöhnlichem Druck destillierten und bei 270—275° übergehenden Öl gewonnen; dieses Salz löste sich in einer geringen Menge absoluten Alkohols, der mit wenigen Tropfen Bromwasserstoffs versetzt war, beim Erwärmen auf und schied sich beim Erkalten und Reiben in weissen, aus rhombischen Täfelchen oder Nädelchen bestehenden Krystallen wieder ab. Nach nochmaligem in derselben Weise vorgenommenen Reinigen erhielt man ein reines, weisses, geruchloses Präparat, das nach dem Trocknen im Vakuumexsikkator bei 178° sinterte und bei 180—181° schmolz.

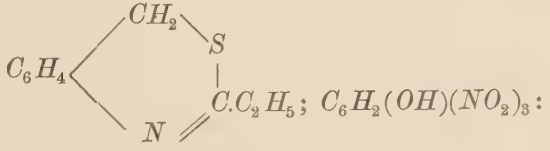
Die Analysen stimmten auf die Formel:



I. 0·2715 g gaben 0·4610 g CO_2 und 0·1175 g H_2O.
II. 0·2020 g gaben 9·1 ccm N bei 18° und 761 mm.
III. 0·1805 g gaben 0·1310 g $AgBr$ und 0·1580 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{10}H_{12}NSBr$:		Gefunden: I.	II.	III.
C = 46·51 %	C =	46·31 %		
H = 4·65 „	H =	4·81 „		
N = 5·43 „	N =		5·21 %	
S = 12·40 „	S =			12·03 %
Br = 31·01 „	Br =			30·89 „

Das Bromhydrat löst sich in Wasser nicht ganz klar auf; erst auf Zusatz einer Spur von Säure entsteht eine klare Lösung. Versetzt man diese mit Pikrinsäure, so fällt das Pikrat der Base aus, das sich bei langsamem Auskrystallisieren aus Alkohol in derben gelbroten Prismen ausscheidet, die im Kapillarröhrchen bei 135—136° (2° höher als das oben beschriebene Pikrat) schmelzen. Eine Stickstoffbestimmung bestätigte die Formel



0·2085 g gaben 25·9 ccm N bei 20·5° und 760 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{14}N_4SO_7$:	Gefunden:
N = 13·79 %	N = 14·18 %

Löst man das Phenpenthiazol in konzentrierter Chlorwasserstoffsäure auf, so erhält man eine bräunlich gefärbte Lösung. Dampft man diese auf dem Wasserbade bis zur Bildung eines Krystallhäutchens ein und lässt erkalten, so gesteht die Flüssigkeit zu einem Brei, der nach dem Aufgiessen auf Thon eine weisse Krystallmasse zurücklässt. Das so gebildete und unter Zusatz von etwas *HCl* in Wasser gelöste Chlorhydrat der Base verbindet sich mit Platinchlorid zum Platindoppelsalz

$$(C_{10}H_{12}NSCl)_2PtCl_4,$$

das auf Zusatz einer wässrigen Platinchloridlösung in mikroskopischen kurzen Prismen ausfällt.

Analyse:

0·1275 g gaben beim Verglühen 0·0325 g *Pt*.

Berechnet für $C_{20}H_{24}N_2S_2PtCl_6$:	Gefunden:
$Pt = 25{\cdot}69\,\%$	$Pt = 25{\cdot}49\,\%$

Löst man das Thiazol in verdünnter Salpetersäure auf, so entstehen auf Zusatz von Silbernitrat oder Quecksilberchlorid amorphe, in Ammoniak unlösliche Fällungen, im ersteren Falle von gelber, im zweiten von weisser Farbe. Die Phenpenthiazole mit aromatischem Substituenten zeigen dieses Verhalten nicht.

Es hat sich gezeigt, dass die Krystalle, welche sich, wie oben erwähnt, aus dem flüssigen Phenpenthiazol abscheiden, das Produkt einer freiwilligen Umsetzung des letzteren darstellen. Während sie sich in einiger Menge erst bei mehrwöchentlichem Stehen in der Kälte bilden, geht die Veränderung der öligen Base ziemlich schnell vor sich, wenn man diese in einem flachen, offenen Gefäss in der Wärme der Einwirkung der Luft aussetzt. So wurden 1·8 g Thiazol in einer Krystallisierschale bei 100° sich selbst überlassen: schon nach kurzer Zeit schieden sich Nadeln eines Körpers aus, der sich in verdünnter Salzsäure nicht löste. Als nach 24 Stunden die ganze Masse sich in einen Krystallbrei verwandelt hatte, wurde sie daher mit 10 % *HCl* einige Male ausgekocht und der Rückstand (0·8 g) aus viel absolutem Alkohol umkrystallisiert. Der neue Körper schied sich hieraus in weissen, glänzenden, lockeren Nadelaggregaten allmählich ziemlich vollständig ab und schmolz bei 190—191°. Er löst sich leicht in Benzol, Aceton und Eisessig, ziemlich schwer in Ligroïn und heissem Alkohol, sehr schwer in kaltem Alkohol und ist unlöslich in Wasser. Gegen Säuren wie Basen verhält er sich indifferent, nur konzentrierte heisse Salzsäure löst ihn etwas, konzentrierte Schwefelsäure sehr leicht. Die Analysen machten

es wahrscheinlich, dass er sich aus zwei Molekülen des Äthylphenpenthiazols durch Aufnahme von einem Molekül Wasser und einem Atom Sauerstoff gebildet hatte:

I. 0·2035 g gaben 0·4580 g CO_2 und 0·1200 g H_2O.
II. 0·2075 g gaben 13·7 ccm N bei 23° und 760 mm.
III. 0·1880 g gaben 0·2260 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{20}H_{24}O_2N_2S_2$:	Gefunden: I.	II.	III.
$C = 61·85\%$	$C = 61·38\%$		
$H = 6·19$ „	$H = 6·55$ „		
$N = 7·22$ „	$N =$	$7·44\%$	
$S = 16·49$ „	$S =$		$16·53\%$
$O = 8·25$ „			
Sa = 100·00%			

Die Bildungsformel würde demnach sein:

$$2\,C_{10}H_{11}NS + H_2O + O = C_{20}H_{24}O_2N_2S_2.$$

Dass die doppelte Formel für die Substanz angenommen werden muss, ergiebt sich aus folgendem. Zunächst ist klar, dass die Aufnahme eines Sauerstoff- und eines Wasserstoff-Atoms in ein Molekül Äthylphenpenthiazol mit Sprengung des Ringes verbunden sein muss, ferner dass eine Anderung in der Bindung des Stickstoffatoms vorgegangen ist, da der neue Körper keine basischen Eigenschaften mehr zeigt. Endlich ist es wahrscheinlich, dass die Sprengung des Ringes an derselben Stelle stattgefunden hat, wo bei der Bildung des Thiazols die Schliessung eintrat, nämlich am Schwefelatom. Die einfachste Erklärung für die Bildung des neuen Körpers wäre demnach die, dass zunächst ein Molekül Äthylphenpenthiazol (durch ein Molekül Wasser) zu *o*-Propionylamidobenzylmerkaptan hydrolisiert wird, und dass sodann 2 Moleküle Merkaptan zu einem Molekül

o-Propionylamidobenzyldisulfid

oxydiert werden:

1. $C_6H_4\begin{cases} CH_2 - S \\ \| \\ N = C.C_2H_5 \end{cases} + H_2O = C_6H_4\begin{cases} CH_2.SH \\ NH.CO.C_2H_5 \end{cases}$

2. $2\,C_6H_4\begin{cases} CH_2.SH \\ NH.CO.C_2H_5 \end{cases} + O = (C_2H_5\,CO.NH.C_6H_4.CH_2.S\rightarrow)_2 + H_2O.$

Der Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme liegt darin, dass das *o*-Propionamidobenzyldisulfid, auf folgendem Wege dargestellt, sich mit der fraglichen Substanz als identisch erwies.

Gabriel und Posner[1]) haben aus dem von Cassirer[2]) gewonnenen *o*-Nitrobenzylrhodanid durch alkoholisches Schwefelammon das Nitrobenzyldisulfid dargestellt:

$$2\ C_6H_4\begin{matrix}NO_2\\CH_2.SCN\end{matrix} + H_2S = \left(C_6H_4\begin{matrix}NO_2\\CH_2.S\rightarrow\end{matrix}\right)_2 + HCN + HSCN.$$

Letzteres reduzierten sie mit Zinn und Salzsäure zu *o*-Amidobenzylmerkaptan und führten das Merkaptan durch Jod in das *o*-Amidobenzyldisulfid über. Ich verwandelte dieses Produkt durch Propionsäureanhydrid leicht in einen Körper, der in allen Eigenschaften mit dem aus dem Phenpenthiazol erhaltenen Disulfid übereinstimmte. Der Schmelzpunkt wurde um ein geringes höher, zu 191—192° (statt 190—191°) gefunden. Eine Stickstoffbestimmung stimmte auf das Disulfid:

0·1635 g gaben 10·5 ccm *N* bei 14° und 763 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{24}O_2N_2S_2$:	Gefunden:
$N = 7{\cdot}22\,\%$	$N = 7{\cdot}59\,\%$

Der Körper besitzt einen nicht intensiven, aber äusserst unangenehmen Geruch.

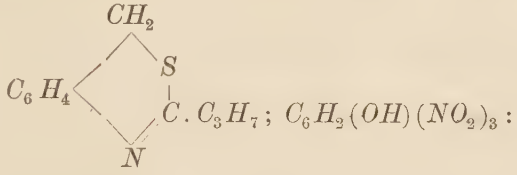
(Wie aus einer Privatmitteilung des Herrn Prof. Gabriel hervorgeht, hat sich auch das von ihm dargestellte μ-Methylphenpenthiazol (Ber. **27**, 3519) durch zweijähriges Aufbewahren völlig verändert. Der Schmelzpunkt ist von 45—46° auf über 100° hinaufgerückt; ein Teil der Substanz löst sich in Alkali und fällt auf Säurezusatz wieder aus. Es scheint demnach, dass die ursprüngliche Substanz teils in acetyliertes Merkaptan, teils in acetyliertes Disulfid sich verwandelt hat.)

5. μ-Propylphenpenthiazol.

Diese Base bildet sich ganz analog der eben beschriebenen Äthylverbindung durch Einwirkung von Buttersäureanhydrid (25 g) auf Amidobenzylalkohol (10 g), Abdestillieren des überschüssigen Anhydrids, Erhitzen mit P_2S_5, Übersättigen mit *KOH* und Destillation mit Wasserdampf. Das so gewonnene gelbe Öl siedete bei 282—284° (758 mm), löste sich in Salzsäure und gab auf Zusatz von Platinchlorid ein festes Platinsalz, mit Pikrinsäure und Goldchlorid aber ölige Fällungen. Es wurde daher mit Bromwasserstoff eingedampft, das so ent-

[1]) Ber. **28**, 1026.
[2]) Ber. **25**, 3028.

standene krystallisierte Bromhydrat in Alkohol gelöst und nach Zusatz einiger Tropfen *HBr* durch viel absoluten Äther aus der Lösung wieder ausgefällt. Nach dem Auswaschen mit etwas Alkohol löste sich das Bromhydrat in etwas angesäuertem Wasser farblos auf und gab auf Hinzufügen von wässriger Pikrinsäurelösung ein festes Pikrat, das, in wenig heissem Alkohol gelöst, schon in der Wärme in reingelben, sternförmig gruppierten Nadeln vom Schmelzpunkt 142—143° anschoss. Die Analysen ergaben die Zusammensetzung



I. 0·235 g gaben 0·4153 g CO_2 und 0·087 g H_2O.
II. 0·106 g gaben 12·6 ccm N bei 20° und 758 mm.
III. 0·249 g gaben 0·1395 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{17}H_{16}N_4SO_7$:	Gefunden: I.	II.	III.
C = 48·57 %	C = 48·20 %		
H = 3·81 „	H = 4·11 „		
N = 13·33 „	N =	13·56 %	
S = 7·62 „	S =		7·69 %
O = 26·67 „			
Sa = 100·00 %			

Das Propylphenpenthiazol ist in seinen allgemeinen Eigenschaften (Löslichkeitsverhältnisse, Salzbildung) der Äthylverbindung völlig analog.

Die bisher dargestellten Phenpenthiazole sind folgende:

	Siedepunkt	Schmelzpunkt	Schmelzpunkt der Pikrate
1. Methylthiazol	265—267° (771 mm)	45— 46°	178°
2. Äthylthiazol	270—272° (758 „)	—	135—136°
3. Propylthiazol	282—284° (758 „)	—	142—143°
4. Phenylthiazol	—	55 — 58°	176—177°
5. *o*-Tolylthiazol	—	54·5— 56°	—
6. *p*-Tolylthiazol	—	109 —110°	156—157°
7. *p*-Methoxyphenylthiazol	—	124·5°	—

Eine Vergleichung der allgemeinen Eigenschaften dieser Körper ergiebt, dass sich die Phenpenthiazole mit aromatischem Rest in μ-Stellung von denen, die einen aliphatischen Rest in μ-Stellung enthalten, in wesentlichen Punkten unterscheiden:

1. Die Phenpenthiazole mit aliphatischen Substituenten sind starke Basen, werden aus saurer Lösung durch Wasser nicht ausgefällt und bilden Pikrate wie Chloroplatinate. Sie sind fast unzersetzt destillierbar und mit Wasserdampf leicht flüchtig.

2. Die Phenpenthiazole mit aromatischen Substituenten sind schwache Basen, werden aus saurer Lösung durch Wasser meist ausgefällt und bilden Pikrate, aber keine Chloroplatinate. Sie sind nicht destillierbar und mit Wasserdampf nicht oder sehr schwer flüchtig.

II. Reduktion des Orthoamidoacetophenons.

Orthoamidoacetophenon wurde nach der Vorschrift von Baeyer und Bloem[1]) aus Orthonitrophenylpropiolsäure durch Kochen mit Wasser, Reduktion des gebildeten Nitrophenylacetylens mittelst Ammoniak und Zinkstaub und Behandeln des Amidophenylacetylens mit ziemlich konzentrierter Schwefelsäure dargestellt. Die Ausbeute an Nitrophenylacetylen erreicht 60 % der theoretischen, wenn man die Nitrophenylpropiolsäure mit so viel heissem Wasser versetzt, dass sie sich darin aufzulösen vermag, während man bei anderer Behandlung weit weniger Acetylen erhält. So bekam ich aus 300 g käuflicher Nitrophenylpropiolsäurepaste, welche 60 g Trockensubstanz enthielt, durch 20 stündiges Kochen mit 9½ Liter Wasser in einer dünnwandigen Weissblechflasche, die mit Rückflusskühler versehen war, 27½ g Nitrophenylacetylen. In diesem Falle unterbleibt die sonst so lästige partielle Verharzung fast ganz; zweckmässig ist es aber, vor jeder neuen Operation den Kessel durch Auskochen mit Wasser und Kalilauge von dem angesetzten Harz zu befreien. Bei der Reduktion zu Amidophenylacetylen erhielt ich aus 27½ g Nitroverbindung 18 g Amidoacetylen, d. h. 82 % der Theorie, hieraus wiederum 15½ g Amidoacetophenon, d. h. 75 % der Theorie. Im ganzen also war die Ausbeute an Amidoacetophenon aus Nitrophenylpropiolsäure 36 % der theoretischen.

Es wurde nun versucht, durch Reduktion des Amidoacetophenons mit Natriumamalgam in verdünnter alkoholischer Lösung das *o*-Amidophenylmethylcarbinol darzustellen, also auf demselben Wege, der Rousset[2]) zu der entsprechenden Paraverbindung geführt hat.

4 g Orthoamidoacetophenon wurden in 30 ccm 96 % Alkohol gelöst, mit 20 ccm Wasser versetzt und allmählich unter Kühlung 80 g 2½ % Natriumamalgam eingetragen. Die ursprünglich gelbe Flüssigkeit färbt

[1]) Ber. **13**, 2259 und **17**, 964 f.

[2]) Bulletin de la société chimique (3) **11**, 321.

sich hierbei nach und nach schmutziggrünlich. Dann wurde der Alkohol mit Dampf abgeblasen und die schmierige, fäkalartig riechende Masse aus der Flüssigkeit mit Äther aufgenommen. Es hinterblieb nach dem Abdunsten des letzteren ein goldgelbes Öl, das beim Erkalten zu einem festen Glas erstarrte. Da Versuche, die Base selber umzukrystallisieren, erfolglos blieben, wurde sie auf dem Wasserbade mit Bromwasserstoff vom spez. Gew. 1·49 versetzt: sie löste sich momentan auf, worauf das Ganze sich in kurzer Zeit in einen Krystallbrei verwandelte, der, auf Thon gestrichen, das Bromhydrat der Base in weissen Krystallen zurückliess. Dieses wurde in Wasser gelöst und daraus die Base heiss mit Sodalösung gefällt. Sie schied sich ölig ab, um bald zu Krystallen zu erstarren. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, schmolz die Substanz bei 155—165°; durch Einimpfen eines so gewonnenen Krystalls konnte man auch die, wie oben angegeben, sich ausscheidende schmierige Masse, in 96 % Alkohol gelöst, zur Krystallisation bringen, worauf sie den Schmelzpunkt 167—170° zeigte. Durch nochmaliges Umkrystallisieren stieg der Schmelzpunkt auf 169—170°. Die Krystalle sind schön ausgebildete, weisse, schräg abgeschnittene harte Prismen.

Dieser hohe Schmelzpunkt[1]), sowie das indifferente Verhalten gegen Rhodanwasserstoff, der sich mit dem Orthoamidobenzhydrol leicht und schnell umsetzt[2]), liessen vermuten, dass hier ein anderes als das erwartete Reduktionsprodukt vorlag. In der That stimmten die Analysen auf Orthodiamidoacetophenonpinakon. In analoger Weise hatten auch Buchka[3]) und später Thörner und Zincke[4]) aus Acetophenon durch Reduktion mit Natriumamalgam das Acetophenonpinakon erhalten.

Analysen:

I. 0·1650 g gaben 0·4253 g CO_2 und 0·1135 g H_2O.
II. 0·2020 g gaben 0·5219 g CO_2 und 0·1375 g H_2O.
III. 0·2558 g gaben 23·4 ccm N bei 26° und 758 mm.

Ber. für das Pinakon $C_{16}H_{20}N_2O_2$:	Gefunden	Ber. dagegen für Orthoamidophenylmethylcarbinol ($C_8H_{11}NO$):
C = 70·59 %	C = 70·30 % / 70·46	C = 70·07 %
H = 7·35	H = 7·64 % / 7·56	H = 8·03
N = 10·29	N = 10·12 %	N = 10·22

[1]) Siehe folgende Seite.
[2]) Gabriel und Stelzner, Ber. **29**, 1305.
[3]) Ber. **10**, 1714.
[4]) Ber. **13**, 643.

Es ist interessant, dass, während die rein aromatischen Ketone bei der Behandlung mit Natriumamalgam meist in Hydrole übergehen, das Acetophenon und seine Amidoderivate grösstenteils nur zu Pinakonen reduziert werden. So haben E. und O. Fischer[1]) das Phenylparatolylcarbinol, Gabriel und Stelzner[2]) das Orthoamidobenzhydrol, ich selber das Orthoamidophenylparatolylcarbinol[3]) und das Paraamidobenzhydrol[3]) durch Reduktion mit Natriumamalgam aus den entsprechenden Ketonen erhalten, während bei der gleichen Operation Buchka, und Thörner und Zincke, wie erwähnt, Acetophenonpinakon und ich selber Orthoamidoacetophenonpinakon bekam. Rousset hat zwar aus dem Paraamidoacetophenon das Hydrol dargestellt, gelangte aber zugleich noch zu einem zweiten, von ihm nicht weiter beschriebenen Körper[4]), dessen Schmelzpunkt er zu 250° angiebt, und der das entsprechende Pinakon sein dürfte, worauf eine Vergleichung der Schmelzpunkte der einfachsten Repräsentanten der drei in Frage kommenden Körperklassen hinweist:

Aldehyde und Ketone:		Alkohole:	Pinakone:
Benzaldehyd:	(Siedep. 179°)	(Siedepunkt 206°)	Schmelzp. 134° / 119·5°
o-Amido- „	Schmelzp. 40°	Schmelzp. 82°	—
p-Amido- „	„ 71°	„ 65°	—
Acetophenon:	„ 20·5°	—	„ 120°
o-Amido- „	„ — 20°	—	„ 169—170°
p-Amido- „	„ 106°	„ 93°	„ 250° (?)
Benzophenon:	„ 48—49°	„ 68°	„ 185°
o-Amido- „	„ 106°	„ 120°	—
p-Amido- „	„ 124°	„ 121°	—
Phenyltolylketon:	„ 59—60°	„ 52— 53°	—
o-Amido- „	„ 96°	„ 100—101°	—

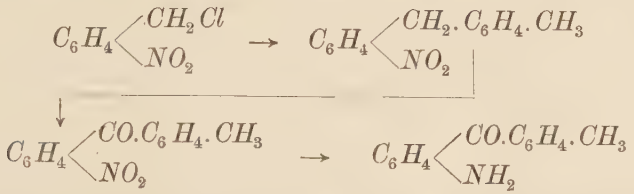
In der Orthoreihe liegt der Schmelzpunkt der Hydrole etwas höher, in der Parareihe etwas niedriger als der der entsprechenden Ketone. Die Pinakone schmelzen alle bedeutend höher als die beiden anderen Klassen.

III. Orthoamidophenylparatolylcarbinol und Derivate.

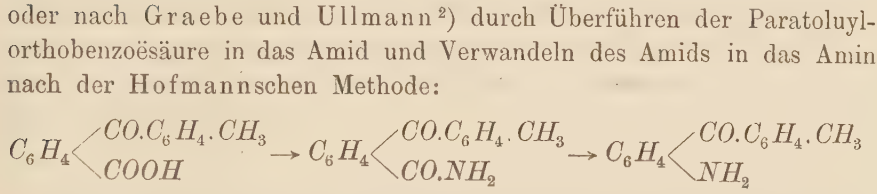
Orthoamidophenylparatolyketon konnte sich voraussichtlich auf zweierlei Weise, entweder nach Analogie der Darstellung des Ortho-

[1]) Annalen **194**, 265. [2]) Ber. **29**, 1304.
[3]) Siehe später diese Arbeit.
[4]) Bulletin de la société chimique (3) **11**, 321.

amidobenzophenons gemäss der Methode von Geigy und Königs[1]) aus Orthonitrobenzylchlorid, Toluol und Aluminiumchlorid, Oxydation des gebildeten Nitrophenyltolylmethans und Reduktion des Nitroketons:



oder nach Graebe und Ullmann[2]) durch Überführen der Paratoluylorthobenzoësäure in das Amid und Verwandeln des Amids in das Amin nach der Hofmannschen Methode:



gewinnen lassen. Da bei einem Versuch, den ersten der genannten Wege einzuschlagen, schon die erste Operation bei sehr starker Verharzung eine minimale Ausbeute lieferte, so wurde der zweite Weg gewählt.

1. Paratoluylorthobenzoësäureamid.

Nach Friedel und Crafts[3]) aus Phtalsäureanhydrid, Aluminiumchlorid und Toluol dargestellte, durch Lösen in Soda und Filtrieren in eiskalte verdünnte Salzsäure gereinigte Paratoluylorthobenzoësäure wurde nach Massgabe des Verfahrens, welches Graebe und Ullmann[4]) bei der Benzoylbenzoësäure eingeschlagen haben, in das Amid übergeführt. In einem geräumigen weithalsigen Kolben löste man die durch Schmelzen vom Krystallwasser befreite Säure mit der sechsfachen Menge durch Natrium getrockneten Benzols auf und fügte allmählich etwas mehr als die berechnete Menge Phosphorpentachlorid (10 g Säure + 9 g PCl_5) hinzu. Nachdem alles eingetragen, wurde am Rückflusskühler bis zum Aufhören der HCl-Entwicklung erwärmt. Das so gebildete Säurechlorid führte ich, ohne es zu isolieren, in stark verdünnter Benzollösung durch mittelst Trichterrohr eingeleitetes trockenes Ammoniakgas unter guter Kühlung und häufigem Umrühren in das Amid über. Es ist nötig, viel Benzol zuzusetzen, damit die Masse durch die sehr voluminöse Aus-

[1]) Ber. **18**, 2403.
[2]) Liebigs Annalen **291**, 8.
[3]) Bulletin de la société chimique (1) **35**, 505.
[4]) A. a. O.

scheidung von Amid, Chlorammonium und Phosphamiden nicht zu dickflüssig wird. Da das Paratoluylbenzoësäureamid sich im Gegensatz zum Benzoylbenzoësäureamid in Benzol schwer löst, so wird ersteres nach dem Versetzen mit Wasser im Dampfstrom abdestilliert, die rötlichgelbe Masse nach dem Erkalten abgesaugt, in wenig Alkohol gelöst und nach Zusatz von etwas Ammoniak in viel kochendes Wasser (auf 10 g Säure etwa $1^1/_2$ Liter) gegossen, worauf man heiss filtriert. Nach dem völligen Verjagen des Alkohols durch Kochen scheidet sich dann das Amid in weissen Nadeln aus, die bei 171—175° schmelzen. Die Ausbeute aus 35 g Säure beträgt etwa 18 g Amid. Es ist leicht löslich in Alkohol, Holzgeist, Äther, Eisessig und Essigester, wenig in Benzol und sehr schwer in Ligroïn. Eine Stickstoffbestimmung des nochmals aus heissem Wasser umkrystallisierten und dann bei 175—176° schmelzenden Produkts stimmte auf das Amid:

0·4055 g gaben 21·0 ccm N bei 23° und 760 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{13}O_2N$:	Gefunden:
$N = 5{\cdot}86\,\%$	$N = 5{\cdot}84\,\%$

2. Orthoamidophenylparatolylketon.

Aus dem Amid wurde nach der Hofmannschen Methode mittelst Natriumhypobromit unter Beobachtung derselben Mengenverhältnisse, die Graebe und Ullmann[1]) bei dem Benzoylbenzoësäureamid anwandten, das zugehörige Amin, das Orthoamidophenylparatolylketon oder Paratoluylorthoanilin, gewonnen. Man thut gut, mit der Hypobromitlösung jedesmal Vorversuche im kleinen zu machen. Es scheint, dass frisch bereitete Lösungen zu stark oxydierend wirken, da das Reaktionsprodukt, welches sich bei Anwendung solcher ergab, stets harzig und dunkel gefärbt war und, wenn es zur Reinigung in verdünnter Salzsäure gelöst und die Lösung nach dem Filtrieren mit Ammoniak übersättigt wurde, nur in kleinen Mengen und in amorphem Zustande ausfiel. Mit Hypobromitlösungen behandelt, welche einige Zeit (8—14 Tage) im Dunkeln gestanden hatten, gab das Amid dagegen kein Harz, sondern ölig sich ausscheidendes Amin, das beim Abkühlen zu fast völlig reinen Krystallen erstarrte. So wurde z. B. aus 7.3 g Toluylbenzoësäureamid 4.5 g Paratoluylanilin, d. h. 70 % der Theorie, gewonnen, eine weit bessere Ausbeute, als von den genannten Autoren an Amidobenzophenon erzielt worden ist. Das Amin krystallisiert aus absolutem Alkohol in derben gelben Prismen oder Tafeln, aus verdünntem in glänzenden goldgelben Blättchen vom Smp. 96°.

[1]) A. a. O.

Analysen:

I. 0·2566 g gaben 0·7474 g CO_2 und 0·1485 g H_2O.
II. 0·4725 g gaben 27·8 ccm N bei 22° und 756 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{13}ON$:	Gefunden: I,	II.
$C = 79·62\,\%$	$C = 79·44\,\%$	
$H = 6·16$ „	$H = 6·43$ „	
$N = 6·64$ „	$N =$	$6·63\,\%$

Der Körper ist also das erwartete

Orthoamidophenylparatolylketon: $C_6H_4\begin{cases}CO.C_6H_4.CH_3\ (p) & (1)\\ NH_2. & (2)\end{cases}$

Salze des Paratoluylorthoanilins:

1. Löst man die Base in wenig heisser verdünnter Salzsäure auf, so scheidet sich beim Erkalten das Clorhydrat in langen weissen Nadeln aus, die zu binsenartigen Aggregaten vereinigt sind.

2. Das aus der Lösung in mässig konzentrierter Bromwasserstoffsäure auskrystallisierende Bromhydrat bildet kurze, grad abgeschnittene Säulchen.

3. Aus der Lösung in sehr wenig verdünnter Schwefelsäure schiesst das Sulfat der Base in schön ausgebildeten, langen Prismen an.

4. Das Platindoppelsalz, durch Lösen der Base in konz. Salzsäure und Hinzufügen von Platinchlorid dargestellt, bildet sternförmige orange Krystalle, die sich nach einigem Stehen zersetzen.

5. Das Pikrat scheidet sich aus einer alkoholischen Lösung von Base und Pikrinsäure in kurzen dicken Prismen aus, die sich bei circa 140° bräunen und bei 146° schmelzen. Die Formel

$$C_6H_4\begin{cases}CO.C_6H_4.CH_3\\ NH_2;\ C_6H_2(OH)(NO_2)_3\end{cases}$$

wurde durch eine Stickstoffbestimmung bestätigt.

0·1515 g gaben 16·8 ccm N bei 24° und 757 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{16}O_8N_4$:	Gefunden:
$N = 12·73\,\%$	$N = 12·38\,\%$

6. In verdünnter Salpetersäure ist das Amin überaus leicht löslich. Kaliumbichromat oxydiert sofort.

3) Orthoamidophenylparatolylcarbinol.

2 g des Ketons wurden in 30 ccm 90 % Alkohols gelöst, mit 10 ccm Wasser versetzt und in der üblichen Weise mit 30 g 2½ % Natriumamalgam reduziert. Die anfangs gelbe Lösung wird schliesslich fast farblos. Darauf wird der Alkohol durch einen Dampfstrom entfernt, wobei das Reduktionsprodukt als schwach rosa gefärbtes Öl ausfällt, das beim Abkühlen sehr bald zu Krystallen erstarrt. Diese werden abgesogen und aus verdünntem Alkohol (1 T. Alkohol zu 1 T. H_2O) umkrystallisiert. Sie stellen schöne, weisse Nadeln vom Smp. 100—101° dar, die sich in fast allen gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht lösen, dagegen wenig von Amylalkohol und schwer von Ligroïn aufgenommen werden. Sie lassen sich gut aus einer warmen Mischung von Benzol und Ligroïn (etwa 1 : 4) umkrystallisieren, aus der sich das Hydrol in glänzenden seidenweichen Nädelchen vom Smp. 99.5° abscheidet. Die aus verdünntem Alkohol umkrystallisierte Substanz wurde der Analyse unterworfen und lieferte Zahlen, welche auf das Orthoamidophenylparatolylcarbinol

$$C_6H_4\begin{cases} CH.OH.C_6H_4.CH_3 \\ NH_2 \end{cases}$$

stimmten.

Analyse:

0·1780 g gaben 0·5160 g CO_2 und 0·1175 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{15}ON$:	Gefunden:
$C = 78·87$ %	$C = 79·06$ %
$H = 7·04$ „	$H = 7·33$ „

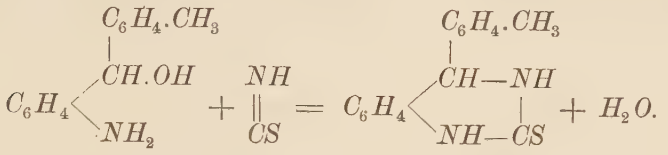
Gegen Salzsäure zeigt das Hydrol ein ähnliches Verhalten wie das Orthoamidobenzhydrol [1]). Wird es mit überschüssiger verdünnter HCl gekocht, so tritt ein Bittermandelöl ähnlicher Geruch auf, und es scheidet sich beim Abkühlen eine farblose ölige Trübung ab, die beim Erwärmen wieder in Lösung geht.

4. 4-Paratolyltetrahydrothiochinazolin.

Wie vorauszusehen war, reagiert das Orthoamidophenyltolylcarbinol in derselben Weise mit Rhodanwasserstoff und Harnstoff wie das Orthoamidobenzhydrol [2]). Löst man ersteres in verdünnter Rhodanwasserstoffsäure auf und erwärmt auf dem Wasserbade, so scheidet sich ein glänzender farbloser Krystallbrei ab. Aus Alkohol umkrystallisiert

[1]) Gabriel und Stelzner, Ber. 29, 1304.
[2]) Ebenda, 1305. 1308.

bildet der entstandene Körper schöne weiche Nadeln vom Smp. 224° und ist, wie die Analysen zeigen, das erwartete 4-Paratolyltetrahydrothiochinazolin, das sich nach folgender Gleichung gebildet hat:



Analysen:

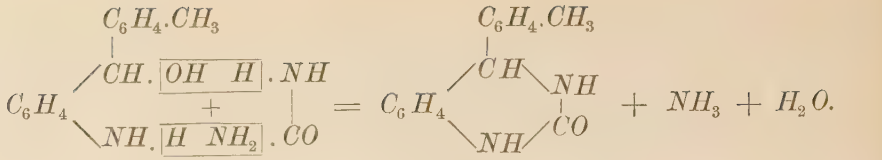
I. 0·1612 g gaben 0·4200 g CO_2 und 0·0820 g H_2O.
II. 0·1010 g gaben 10·0 ccm N bei 22° und 758 mm.
III. 0·2370 g gaben 0·2230 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{15}H_{14}N_2S$:		Gefunden:	
	I.	II.	III.
C = 70·87 %	C = 71·05 %		
H = 5·51 „	H = 5·65 „		
N = 11·02 „	N =	11·19 %	
S = 12·60 „	S =		12·94 %

Das Thiochinazolinderivat ist sehr leicht löslich in Eisessig, Essigester und Aceton, leicht in heissem Alkohol, weniger in kaltem Alkohol und Benzol, schwer in Ligroïn und Äther; in Wasser ist es fast völlig unlöslich. Es zeigt schwach basisches Verhalten, löst sich leicht in konzentrierter Schwefelsäure, schwer in konzentrierter Salzsäure und wird aus beiden durch Wasserzusatz ausgeschieden.

5. 4-Paratolyltetrahydroketochinazolin.

Je ein Gramm Amidophenyltolylcarbinol und Harnstoff wurden im Schwefelsäurebade zusammengeschmolzen und unter häufigem Umrühren eine Stunde bis gegen 185° erhitzt. Hierbei vermischen sich die beiden Flüssigkeitsschichten unter Wasser- und Ammoniak-Entwicklung allmählich vollständig. Die braune Schmelze wird darauf wiederholt mit kochendem Wasser extrahiert und der Rückstand in 96 % Alkohol gelöst, aus dem sich bei längerem Stehen ein schwerer, feinpulveriger Niederschlag von schwach gelblicher Färbung ausscheidet, welcher aus mikroskopischen Prismen besteht, die bei 208—209° schmelzen. Die Ausbeute beträgt 0.6 g. Der Körper besteht, wie die Analysen erkennen lassen, aus dem erwarteten 4-Paratolyltetrahydroketochinazolin und ist nach folgender Gleichung entstanden:



Analysen:

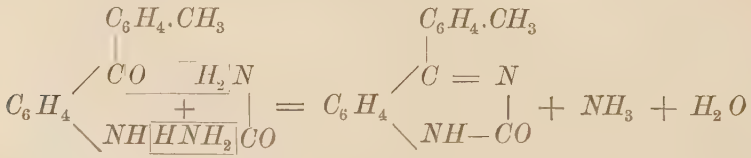
I. 0·1793 g gaben 0·4955 g CO_2 und 0·0995 g H_2O.
II. 0·1160 g gaben 12·4 ccm N bei 18° und 756 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{14}N_2O$:	Gefunden: I.	II.
C = 75·63 %	C = 75·37 %	
H = 5·88 „	H = 6·17 „	
N = 11·76 „	N =	12·28 %

Das Tolyltetrahydroketochinazolin zeigt mit dem eben beschriebenen Thiochinazolinderivat die grösste Ähnlichkeit. Es ist leicht löslich in warmem Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol, weniger in Ligroïn und Äther, nicht in Wasser. Es löst sich schwer in konzentrierter Salzsäure und fällt schon beim Abkühlen wieder aus.

6. 4-Paratolyldihydroketochinazolin.

In derselben Weise wie beim vorigen Versuche wurden gleiche Teile Orthoamidophenyltolylketon und Harnstoff eine Stunde zwischen 180° und 190° erhalten. Nach dem Aufhören der Gasentwicklung wird die Masse noch in der Hitze fest. Sie wird darauf mehrmals mit Wasser ausgekocht und zweimal aus viel heissem Alkohol umkrystallisiert, aus dem sich der Körper in kurzen graugelblichen Prismen vom Smp. 286° absetzt. Der Analyse zufolge ist er das gewünschte Chinazolinderivat, das sich nach der Gleichung



gebildet hat.

I. 0·1845 g gaben 0·5140 g CO_2 und 0·0900 g H_2O.
II. 0·2040 g gaben 20·7 ccm N bei 17° und 758 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{12}N_2O$:	Gefunden: I.	II.
C = 76·27 %	C = 75·98 %	
H = 5·08 „	H = 5·42 „	
N = 11·86 „	N =	11·75 %

Das Tolyldihydroketochinazolin zeigt im Gegensatz zu den beschriebenen Tetrahydrochinazolinderivaten stark basische Eigenschaften. Es löst sich leicht in Eisessig, Chloroform, Holzgeist, ziemlich leicht in warmem Alkohol, Benzol, schwer in Aceton, Essigester, Äther, Ligroïn, nicht in Wasser. Von konzentrierter wie verdünnter Salzsäure wird es leicht aufgenommen und bei einigem Säureüberschuss durch Wasserzusatz nicht wieder ausgefällt. Das Chlorhydrat ist in kalter Salzsäure schwer löslich und krystallisiert beim Reiben. Pikrinsäure, Platinchlorid und Chlorgold bewirken krystallisierte Niederschläge. Das Goldsalz, welches bei 251—252° unter lebhafter Zersetzung schmilzt, wurde nach dem Trocknen im Exsikkator der Analyse unterworfen:

0·1725 g gaben beim Verglühen 0·0575 g *Au*.

Berechnet für $C_{15}H_{12}N_2O.HAuCl_4 + H_2O$:	Gefunden:	Berechnet für $C_{15}H_{12}N_2O.HAuCl_4$:
$Au = 33{\cdot}39\,\%$	$Au = 33{\cdot}33\,\%$	$Au = 34{\cdot}43\,\%$

Zur Wasserbestimmung reichte die Substanz leider nicht aus.

IV. Paraamidobenzhydrol und Derivate.

Paraamidobenzophenon, aus dem man durch Reduktion das Hydrol zu erhalten hoffen konnte, bereitete ich im wesentlichen nach Doebner[1]). Das sich aus Phtalanil und Benzoylchlorid ergebende Phtalylbenzoanilid

$$C_6H_4\begin{<}CO\\CO\end{>}N.C_6H_4.CO.C_6H_5$$

wurde nicht mit alkoholischem Kali verseift, wie Doebner vorschreibt, sondern zunächst durch Erhitzen mit etwas mehr als der äquivalenten Menge Kalilauge (2 Gew.-T. Phtalylbenzanilid + 1 Vol.-T. 40 % *KOH* + Wasser) in das Kaliumsalz der Benzanilidophtalsäure

$$C_6H_4\begin{<}CO.NH.C_6H_4.CO.C_6H_5\\COOH\end{>}$$

übergeführt.

Hieraus wurde dann die freie Säure durch *HCl* abgeschieden und diese mit gleichen Teilen konzentrierter Chlorwasserstoffsäure und Wasser 3 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde der krystallinische Brei abgesaugt, heiss mit etwas *HCl*-haltigem Wasser extrahiert (*a*), die Lösung nach dem Abkühlen, wobei etwas Harz ausfiel, filtriert und mit Ammoniak übersättigt. Das hierbei in gelben Flocken ausfallende Paraamidobenzophenon wurde aus verdünntem

[1]) Annalen **210**, 267.

Alkohol umkrystallisiert. Der beim Ausziehen mit Wasser (*a*) ungelöst gebliebene Rückstand erwies sich als zurückgebildetes Pthalylbenzoanilid (11 g aus 70 g Benzanilidophtalsäure). Aus 32 g Anilin erhielt ich so 25 g Keton, 37.5 % der Theorie.

1. Paraamidobenzhydrol.

10 g Paraamidobenzophenon wurden in 220 ccm 96 % Alkohol gelöst, 30 ccm Wasser hinzugefügt und allmählich unter mässiger Kühlung 150 g $2^1/_2$ % Natriumamalgam eingetragen. Die Lösung färbt sich dabei anfangs rotbraun und wird dann nach und nach missfarbig hell. Nachdem die Reaktion beendigt, wird der Alkohol verjagt, die sich ausscheidende ölige Masse, die beim Erkalten erstarrt, abfiltriert und aus heissem Wasser (etwa $1^1/_2$ Liter) umkrystallisiert, aus dem das Hydrol in langen weissen Nadeln ausfällt. Es schmilzt im Kapillarrohr bei 121° (das Paraamidobenzophenon bei 124°, also nur 3° höher). Die Ausbeute ist annähernd quantitativ. Die Analysen ergaben:

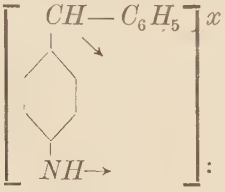
I. 0·1016 g gaben 0·2928 g CO_2 und 0·0618 g H_2O.
II. 0·2104 g gaben 0·6022 g CO_2 und 0·1248 g H_2O.

Berechnet für Paraamidobenzhydrol, $C_{13}H_{13}ON$:	Gefunden		[Berechnet für Paraamidobenzophenon, $C_{13}H_{11}ON$:
	I.	II.	
C = 78·39 %	C = 78·60 %	78·06 %	C = 79·19 %
H = 6·53 „	H = 6·76 „	6·60 „	H = 5·58 „]

In seinem Verhalten unterscheidet sich das Hydrol durchaus vom Amidobenzophenon. Es ist in heissem Wasser beträchtlich leichter löslich als dieses, löst sich überaus leicht in Alkohol, Methylalkohol und Essigester, dagegen schwer in Äther und fast gar nicht in Ligroïn. Aus Benzol krystallisiert es ähnlich wie aus Wasser in weissen Nadeln vom Smp. 121°. Am charakteristischsten für das Hydrol ist aber sein eigentümliches Verhalten gegen Säuren. Löst man ein wenig der Substanz in heissem Wasser und fügt eine Spur einer Säure hinzu, so färbt sich die Lösung gelb, trübt sich dann plötzlich, und es scheidet sich eine amorphe, in Säuren, Alkali wie in allen Lösungsmitteln ausser Nitrobenzol unlösliche Fällung aus. Diese wird durch weiteren Zusatz von etwas Säure wieder gelöst mit gelber Farbe, die beim Abkühlen wieder verschwindet. Auch in der Kälte entstehen derartige Fällungen häufig, falls man zu wenig, zu konzentrierte, oder aber zu verdünnte Säure in Anwendung bringt. In Eisessig löst sich das Hydrol in der Kälte zunächst farblos auf; bald aber nimmt die Lösung eine intensiv

rote bis violette Färbung an, worauf plötzlich ein grünlicher Körper ausfällt, der bei weiterem Stehen oliv und schliesslich dunkelbraun wird.

Löst man das Hydrol mit verdünnter kalter Essigsäure, so ist der entstehende Niederschlag anfangs rein weiss und wird orangegelb. Bei 100° getrocknet bräunt er sich im Kapillarröhrchen gegen 200° und schmilzt bei 220—225° unter Zersetzung. Dieses Produkt wurde, da es auf keine Weise umkrystallisiert werden konnte, im amorphen Zustande der Elementaranalyse unterworfen. Die Analysen stimmten auf ein in Anbetracht seines hohen Schmelzpunktes und seines Verhaltens vermutlich polymeres Paraamidobenzyhydrol-Anhydrid



I. 0·1981 g gaben 0·6240 g CO_2 und 0·1126 g H_2O.
II. 0·2380 g gaben 16·3 ccm N bei 29° und 759 mm.

Berechnet für $(C_{15}H_{13}N)_x$:	Gefunden: I.	II.
C = 86·19 %	C = 85·91 %	
H = 6·08	H = 6·32	
N = 7·73	N =	7·46 %

O. und G. Fischer[1]) haben in ihrer Abhandlung über den *p*-Amidobenzylalkohol ebenfalls Kondensationsprodukte beschrieben, die beim Behandeln dieses Alkohols mit Halogenwasserstoffsäuren in der Wärme und mit Essigsäure schon in der Kälte sich bilden, haben die entstehenden Körper aber nicht weiter untersucht. Es ist bei dem analogen Bau der beiden Verbindungen und der Ähnlichkeit der auftretenden Erscheinungen wohl kaum zweifelhaft, dass wir es auch dort mit einer Anhydridbildung zu thun haben, zu der merkwürdigerweise die Paraamidobenzylverbindungen besonders zu neigen scheinen. Eine gewisse Empfindlichkeit gegen Säuren bestimmter Konzentration zeigen allerdings der *o*-Amidobenzylalkohol[2]), das *o*-Amidobenzhydrol[3]) und das vorher beschriebene *o*-Amidophenyltolylcarbinol[4]) auch.

Anders als gegen verdünnte Säuren verhält sich das Paraamidobenzhydrol gegen konzentrierte Salzsäure in der Kälte. Löst man näm-

[1]) Ber. **28**, 881. [2]) Ber. **27**, 3513.
[3]) Gabriel und Stelzner, Ber. **29**, 1304.
[4]) Diese Arbeit S. 24.

lich die Base in möglichst wenig absolutem Alkohol und fügt unter Kühlung das drei- bis vierfache Volum konzentrierter *HCl* hinzu, so scheidet sich bald ein rötlich-weisser Krystallbrei aus, der nach dem Abfiltrieren auf einen Platinkonus auf Thon gegossen und über Kalk und Schwefelsäure getrocknet, chlorhaltig bleibt, sich selbst nach längerem Erhitzen auf 115° als stark chlorhaltig erweist und sehr hygroskopisch ist. Frisch ausgefällt löst sich das Produkt in heissem Wasser mit gelber Farbe, die beim Erkalten wieder verschwindet, ohne dass eine Spur einer Ausscheidung zu bemerken ist.

Bei dieser Behandlung schien das Paraamidobenzhydrol wechselnde Mengen Chlorwasserstoff und Wasser aufgenommen zu haben, da die Analysen auf keine rationelle Formel zu bringen waren:

I. 0·2560 g gaben 0·4023 g CO_2 und 0·1278 g H_2O.
II. 0·3520 g gaben 12·7 ccm N bei 22° und 756 mm.
III. 0·3742 g gaben 0·3910 g $AgCl$.

	Gefunden:	
I.	II.	III.
C = 42·86%		
H = 5·55 „		
N =	4·07%	
Cl =		25·30%

Wie man aus den Zahlen ersieht, ist das ursprüngliche Verhältnis $C:N$ unverändert wie $13:1\left(43\cdot\frac{14}{12\cdot13}=3\cdot86\right)$. Das salzsäurehaltige Produkt ändert sich beim Trocknen sichtlich: es wird gelbbraun und verliert die krystallinische Struktur.

Da die Zersetzlichkeit der *HCl*-Verbindung wahrscheinlich von anhaftendem Wasser herrührte, wurde noch versucht, das Chlorhydrat des Hydrols in absolutem Äther mittels trocknen Salzsäuregases darzustellen. Es schied sich auch ein vollkommen weisses Produkt aus, das sich ohne Veränderung auf der Pumpe absaugen und mit wasserfreiem Äther auswaschen liess. Sobald aber beim Verdunsten des Äthers Berührung mit der feuchten Luft eintrat, lief die Substanz blau an und wurde nach längerem Stehen missfarbig gelb.

Von einer Analyse dieses zersetzlichen, bei 270—273° unter Dunkelfärbung schmelzenden Körpers wurde Abstand genommen. Dass derselbe aber das Chlorhydrat des Amidobenzhydrols thatsächlich darstellt, geht aus folgender Umsetzung hervor:

2·3 g frisch bereiteter Substanz wurden mit 5 ccm Benzoylchlorid gemischt und einige Zeit bis zum Sieden des letzteren erhitzt.

Unter Salzsäuregasentwicklung ging allmählich alles in Lösung. Beim Erkalten und Reiben gestand die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei, der auf Thon zunächst von dem grössten Teil des anhaftenden Benzoylchlorids befreit und dann einige Male aus absolutem Alkohol umkrystallisiert wurde. Die Substanz schoss hieraus in seideglänzenden, sternförmig angeordneten weissen Nadeln vom Schmelzp. 145° an. Sie erwies sich als chlorfrei und war einer Stickstoffbestimmung zufolge

Parabenzamidobenzhydrol:

0·2185 g gaben 10·0 ccm N bei 29·5° und 759 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{17}N_2O$:	Gefunden:
$N = 4{\cdot}62\%$	$N = 4{\cdot}97\%$

Die Bildung des Körpers ist nach folgender Gleichung vor sich gegangen:

$$C_6H_4\begin{cases}CH.OH.C_6H_5\\NH_2HCl\end{cases} + Cl.CO.C_6H_5 = C_6H_4\begin{cases}CH.OH.C_6H_5\\NH.CO.C_6H_5\end{cases} + 2HCl.$$

Er kann auch aus Paraamidobenzhydrol und Benzoylchlorid direkt gewonnen werden, während man aus dem Hydrol und Essigsäureanhydrid ein schwieriges Produkt erhält.

Ebensowenig wie das Chlorhydrat des Hydrols liessen sich andere Salze desselben darstellen. So gab z. B. die salzsaure Lösung mit Pikrinsäure wie Platinchlorid amorphe, schmutzige Fällungen.

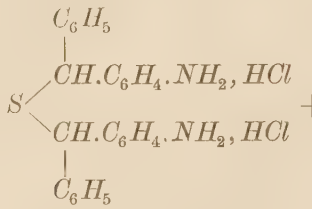
2. [α,α]-Diphenyldiparaamidobenzylsulfid.

Löst man das Paraamidobenzhydrol in viel stark verdünnter Salzsäure (z. B. 3 g Hydrol in einem Gemisch von 20 ccm verd. HCl vom spez. Gew. 1·07 und 80 ccm H_2O) und leitet Schwefelwasserstoff erst in der Kälte, dann auf dem Wasserbade ein, so scheiden sich nach einiger Zeit schon in der Hitze glänzende Blättchen von schwach gelblicher Farbe aus. Man fährt mit dem Einleiten fort, bis die Flüssigkeit auf etwa $^2/_3$ des ursprünglichen Volums eingedampft ist; weiteres Einengen ist unzweckmässig, da sich in diesem Falle beim Abkühlen ausser den schönen Krystallen der Schwefelverbindung zugleich ein schmieriges Nebenprodukt abscheidet. Nach dem völligen Erkalten wird der Niederschlag abfiltriert. Das Produkt erweist sich als chlor- und schwefelhaltig, löst sich leicht in Wasser, weniger in HCl-haltigem, und kann aus stark verdünnter Salzsäure sowie aus mit etwas HCl versetztem verdünnten Alkohol umkrystallisiert werden. Wird die wässrige Lösung kalt mit Soda versetzt, so fallen amorphe Flocken aus, die sich

in allen organischen Lösungsmitteln leicht lösen, sich aber nicht in krystallisierte Form bringen lassen. Deshalb wurde das über Kalk und Schwefelsäure getrocknete Chlorhydrat der Base, welches, bei 100° getrocknet, sich gegen 190° bräunt und bei 263° unter Zersetzung zu schmelzen beginnt, der Analyse unterworfen. Die Resultate waren:

I. 0·2638 g gaben 0·6175 g CO_2 und 0·1375 g H_2O.
II. 0·2050 g gaben 0·4770 g CO_2 und 0·1083 g H_2O.
III. 0·4370 g gaben 23·0 ccm N bei 22° und 756 mm.
IV. 0·4330 g gaben 0·2169 g $BaSO_4$.
V. 0·1875 g gaben 0·1125 g $AgCl$.

Diese Analysen stimmten auf das salzsaure Salz eines
(α,α)-Diphenyldiparaamidobenzylsulfids,
das ein Molekül Krystallwasser enthält:



Berechnet für $C_{26}H_{26}N_2SCl_2 + H_2O$:	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{26}H_{26}N_2SCl_2$
C = 64·07 %	C = 63·84 %	63·86 %	C = 66·55 %
H = 5·75 %	H = 5·79 %	5·87 %	H = 5·55 %
N = 5·75 %	N = 5·93 %		N = 5·97 %
S = 6·57 %	S = 6·88 %		S = 6·82 %
Cl = 14·58 %	Cl = 14·83 %		Cl = 15·14 %

Wie man sieht, ist für die erste Formel nur der gefundene Kohlenstoffgehalt beweisend, während die übrigen gefundenen Zahlen für beide Formeln ziemlich gleich gut stimmen. Die beiden untereinander gut stimmenden Kohlenwasserstoffanalysen sind bei der Differenz von 2½ % C zwischen den beiden in Frage kommenden Formeln allerdings entscheidend. Es wurde noch versucht, eine Krystallwasserbestimmung zu machen, die jedoch zu keinem Resultat führte, da bei 100° das Gewicht der Substanz kaum abnahm, und beim Erwärmen in einem Thermostaten auf 138° keine Gewichtskonstanz eintrat, vielmehr unter Bräunung und Verbreitung eines hässlichen Geruchs Zersetzung erfolgte.

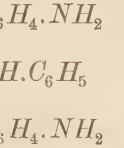
Wie schon gesagt, konnte die Base selbst nicht krystallisiert erhalten werden. Auf Zusatz von Ammoniak zu der warmen salzsauren Lösung fällt das Sulfid als ein schmutzig gelbes Öl aus, das nach dem Erkalten erhärtet. Im Exsikkator getrocknet und gepulvert schmilzt

es bei 100° unter heftiger Gasentwicklung, worauf es eine rotgelbe Farbe annimmt.

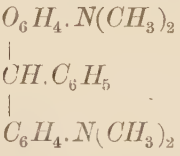
Fügt man zur Lösung des Chlorhydrats der Base Silbernitrat oder Quecksilberchlorid, so scheidet sich schon in der Kälte, schneller beim Kochen, Schwefelmetall ab. Übersättigt man das Filtrat der mit Silbernitrat gekochten Lösung mit Ammoniak, so wird Paraamidobenzhydrol ausgefällt. Bleinitrat greift das Sulfid nicht an.

3. Dimethyldiparaamidotriphenylmethan.

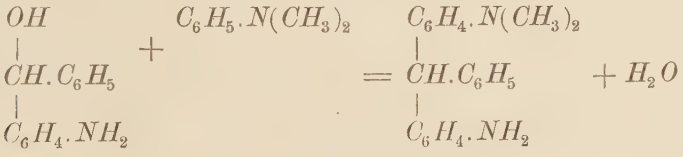
Wurde das eben beschriebene Sulfidchlorhydrat mit Dimethylanilin gekocht, so entwich Schwefelwasserstoff, und die Lösung färbte sich grün. Es war also wahrscheinlich, dass sich eine zwischen den Leukoverbindungen des Benzalvioletts



und Malachitgrüns



stehende Base gebildet hatte. Da sich beim Erhitzen des Paraamidobenzhydrols mit Dimethylanilin eine Wasserabspaltung bemerkbar machte, so wurde versucht, auf diesem Wege das unsymmetrische Dimethyldiparaamidotriphenylmethan nach der Gleichung



darzustellen.

3 g Paraamidobenzhydrol wurden in einer Schale mit 4 g Dimethylanilin und 3 g fein gepulvertem wasserfreien Chlorzink innig gemischt und unter Umrühren erhitzt. Die Masse wird bald unter Grünfärbung dünnflüssig und homogen; zuweilen zeigt sich der Beginn der Reaktion durch plötzliches Aufschäumen an. Es wird dann noch etwa eine Stunde erhitzt, worauf man den völlig harten Kuchen in einen Kolben bringt, Kalilauge zusetzt und das überschüssige Dimethylanilin mit Dampf ab-

bläst. Die Base bleibt in Form von Öltropfen zurück, welche beim Erkalten erstarren und aus Alkohol in weissen Würfeln oder Prismen, die in grösserer Menge bräunliche Krusten bilden, sich abscheiden. Unterlässt man beim Verjagen des Dimethylanilins den Zusatz von Kalilauge, so erhält man eine Substanz, die auch nach mehrmaligem Umkrystallisieren chlor- und zinkhaltig bleibt. Das reine Triphenylmethanderivat, das man in fast quantitativer Ausbeute erhält, färbt sich an der Luft schwach bräunlich oder grünlich und schmilzt bei 117—118°.

Der Körper ist nach den Analysen das erwartete Dimethyldiamidotriphenylmethan

$$CH\begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_4.NH_2 \\ C_6H_4.N(CH_3)_2 \end{cases}:$$

I. 0·1580 g gaben 0·4830 g CO_2 und 0·1055 g H_2O.
II. 0·1600 g gaben 13·2 ccm N bei 23° und 760 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{22}N_2$:	Gefunden: I.	II.
$C = 83·44\%$	$C = 83·37\%$	
$H = 7·28$	$H = 7·42$	
$N = 9·27$	$N =$	9·30%

Die Base löst sich sehr leicht in Äther, Essigester, Chloroform, Aceton, Benzol, ziemlich leicht in Holzgeist, weniger in kaltem Alkohol, und sehr schwer in Ligroïn. Als primäre Base verbindet sie sich mit Salicylaldehyd zu einer krystallisierten Verbindung. Sie ist in Salzsäure, wenn diese nicht sehr verdünnt ist, schwer löslich. Lässt man eine salzsaure Lösung der Base unter Umrühren in überschüssige wässerige Pikrinsäure eintropfen, so scheidet sich ein anscheinend amorphes, grüngelbes Pikrat ab. Dasselbe löst sich ziemlich schwer in Wasser, leicht in Alkohol und scheidet sich aus warmer konzentrierter alkoholischer Lösung als Öl ab. Im Kapillarröhrchen erhitzt beginnt das amorphe Produkt sich bei 60° zu zersetzen und ist erst bei 110° völlig geschmolzen. Die Analyse deutet auf die Formel

$$C_{21}H_{22}N_2;\ 2C_6H_3N_3O_7:$$

0·2550 g gaben 33·3 ccm N bei 20·5° und 774 mm.

Berechnet für $C_{33}H_{28}N_8O_{14}$:	Gefunden
$N = 14·74\%$	$N = 15·17\%$

Der Versuch, den Amidokohlenwasserstoff zu einer krystallisierten Farbbase zu oxydieren, gelang bis jetzt nicht. Wurde das Triphenylmethanderivat in der vier Molekülen HCl entsprechenden Menge ver-

dünnter Salzsäure gelöst und mit der berechneten Menge PbO_2 versetzt, so färbte sich die Lösung schwarzblau. Überschüssiges Alkali fällte daraus einen amorphen braunen Körper, der sich in Alkohol sowie der eben nötigen Menge verdünnter Säure mit im auffallenden Lichte blaugrüner, im durchscheinenden rotvioletter Farbe löste. Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung blieb er amorph zurück, ebenso wurde er aus der braunen Lösung in Benzol durch Ligroïn amorph gefällt. In überschüssiger Säure löste er sich braun. Pikrinsäure lieferte ein amorphes dunkelgrünes Produkt. —

Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit wurde im I. Chemischen Laboratorium der Universität zu Berlin im Mai 1895 begonnen und im Dezember 1896 beendigt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Prof. Dr. Gabriel, auf dessen Anregung die vorstehenden Untersuchungen unternommen wurden, für seine gütige Unterstützung und die jederzeit freundlichst erteilten Ratschläge meinen aufrichtigen Dank auszusprechen. Ebenso bin ich dem Leiter des Instituts, Herrn Prof. Dr. E. Fischer zu bestem Danke verpflichtet.

Thesen.

I.

Es ist dringend zu wünschen, dass auf unseren Gymnasien der Unterricht in den alten Sprachen beibehalten werde.

II.

Das periodische System der Elemente bedarf einer Umgestaltung.

III.

Das Färben der Margarine ist nicht empfehlenswert.

Vita.

Natus sum Henricus Kippenberg Bremensis die II mensis Junii anni h. s. LXXIII patre Augusto, matre Johanna e gente Koch. Fidei addictus sum evangelicae.

In gymnasio Bremensi per XI annos versatus maturitatis examine vere anni h. s. LXXXXII absoluto per decem semestria in universitatibus Kiliensi, Friburgensi, Monacensi, Berolinensi cum aliis philosophicis tum chemicis, physicis, mineralogicis studiis operam dedi.

Docuerunt me viri praeclarissimi v. Amira, v. Baeyer, Blasius, A. Claus, Th. Curtius, Deussen, Dilthey, Elbs, Emmerling, E. Fischer, Freund, Gabriel, Glogau (†), Groth, C. Klein, Krigar-Menzel, Krüss (†), Lindemann, Liebermann, v. Philippovich, Studniczka, Warburg, Weber, Weismann, Willgerodt.

Quibus omnibus optime de me meritis gratias ago semperque habebo quam maximas.

Druck von Pöschel & Trepte in Leipzig.